

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-228160

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 01 F 9/127			D 01 F 9/127	
B 01 J 23/54			B 01 J 23/54	M
23/755			C 01 B 31/02	1 0 1 Z
C 01 B 31/02	1 0 1		B 01 J 19/00	3 0 1 D
// B 01 J 19/00	3 0 1		23/74	3 2 1 M

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-28087

(22)出願日 平成8年(1996)2月15日

(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

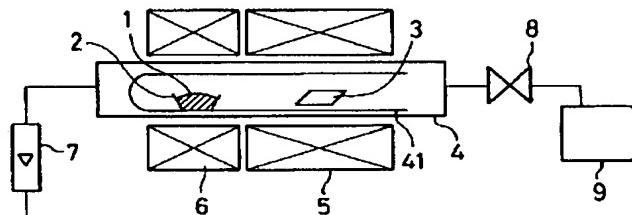
(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 大木 芳正  
神奈川県相模原市大野台3-30-2  
(72)発明者 湯田坂 雅子  
神奈川県川崎市多摩区南生田5-8-4-202  
(72)発明者 菊地 理恵  
神奈川県大和市つきみ野2-1-6-303  
(74)代理人 弁理士 田中 宏

(54)【発明の名称】炭素質ファイバーの作成方法

(57)【要約】

【目的】基板の選択的に必要な場所にファイバー状の炭素を析出させる方法に関する。

【構成】触媒となる金属を構成要素として含む金属有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、基板として反応性に乏しい物質を使い、その基板表面の特定の場所にあらかじめ炭素あるいは金属を付着せしめておく事を特徴とする炭素質ファイバーの作成方法である。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒となる金属を構成要素として含む金属有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、基板として反応性に乏しい物質を使い、その基板表面の特定の場所にあらかじめ炭素あるいは金属を付着せしめておく事を特徴とする炭素質ファイバーの作成方法。

【請求項2】基板表面にあらかじめ付着せしめておく炭素あるいは金属は、薄膜状あるいは微粒子状である請求項1記載の炭素質ファイバーの作成方法。

【請求項3】基板表面にあらかじめ付着せしめておく金属は、原料である金属有機化合物の構成要素として含まれている金属原子と同一もしくは安定な化学量論的金属炭化物を作らない別種の金属であることを特徴とする請求項1に記した炭素質ファイバーの作成方法。

【請求項4】基板が、あらかじめ基板上に付着する炭素ないし金属の層と、基板を構成する反応性に乏しい物質の層との積層体であり、該積層体の最表面層の反応性に乏しい物質の層を一部除去し、炭素ないし金属の層を露出させたものである請求項1記載の炭素質ファイバーの作成方法。

【請求項5】最上層の反応性に乏しい物質の層の一部と共に2番目の炭素ないし金属の層の一部を除去した請求項4記載の炭素質ファイバーの作成方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、細いファイバー状の炭素材料の作成に関するものであり、特に選択的に必要な場所にファイバー状の炭素を析出させる方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】炭素材料のファイバーを作成する方法としては、有機物質を先ず紡糸しファイバー状にしてこれを高温で熱処理する方法と、鉄を触媒に用いて気相成長でファイバーを成長させる方法があり、最近、炭素を電極としてアーク放電によりファイバーを成長させる方法が報告されている。これらの方法において、有機物を紡糸してこれを高温処理する方法によって炭素質のファイバーを作成する方法は、炭素質材料の構造を制御することが困難であり、結晶製の良い物は得られない。鉄を触媒として気相成長法によってファイバーを作成する方法では、グラファイト面が同心円柱状に巻いた構造を持つファイバーが得られることが報告されている。最近、本発明者等は、ある種の原料を用いて気相堆積法により石英基板上に形成したニッケルのパターンの部分にのみ炭素質ファイバーを生成させる技術を発明した（特願平7-210161号）。この炭素質ファイバーは構造の僅かな違いにより、金属的な導電性から半導体的な導電性までの幅広い特性を示すことが予想され、新規な応用が期待されている物質である。

【0003】しかしながら上記の従来のグラファイトファイバーの作成法の内、同心状にグラファイトの網面が巻いた、いわゆるグラファイトナノチューブを作ることのできるのは、鉄を触媒に使う方法とアーク放電を用いる方法がある。鉄を使う方法は、成分として鉄を含んだ原料気体、例えばフェロセンを用い、気相反応で鉄の微粒子を生成し、それをそのまま反応容器中で触媒として用いてグラファイトファイバーを生成させるという方法である。この方法では、ファイバーを生成するために1000°C以上の高い温度が必要である。また、ファイバーの生成は反応管の中の空間および壁面のあらゆる部分で起こり、必要とする領域に限定してファイバーを作成することができない。

【0004】また、アーク放電による方法では、放電電極のうち、陰極側にだけグラファイトファイバーが塊となって生成する。そのためアーク放電用の特殊な装置が必要となるだけでなく、この場合にも必要な場所にファイバーを生成させることはできない。本発明者等が開発した方法においては、局所的にファイバーを作成することができるが、触媒材料がニッケルに限られることやそのニッケルの膜厚が極めて制限されていること、ファイバー生成原料が特定の物質に限られること、ファイバー生成温度が限られることなどの制約があった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の制約を除き、基体上の選択的位置にグラファイトファイバーをサブミクロン以下の精度で形成される方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、触媒となる金属を構成要素として含む金属有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、基板として反応性に乏しい物質を使い、その基板表面の特定の場所にあらかじめ炭素あるいは金属を付着せしめておく事を特徴とする炭素質ファイバーの作成方法である。

#### 【0007】

【作用】本発明は上記手段のように反応性の乏しい基板上に、局所的に炭素ないし金属を堆積させておき、化学気相堆積法を適用すると、露出した基板表面上には何も堆積しないのに対して、炭素ないし金属をあらかじめ堆積した領域には炭素質のファイバーが生成する。このように本発明によれば簡単に炭素質ファイバーを基板の必要な領域に生成させることができる。更に、この方法によれば、例えば炭素ないし金属の表面を反応性の乏しい物質の薄膜で覆い、その薄膜を局所的に除去して下の層を露出させることにより、その部分にだけ炭素質ファイバーを生成させることができる。例えば下の層が導電性のものであれば、それぞれの炭素質ファイバーは電気的に接続されたものとすることができます。

【0008】以下、本発明について詳細に述べる。本発明における化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成する方法とは、気体状原料の熱分解・重合反応をいうのであって、この反応に触媒として作用する金属としては、コバルト、ニッケル、鉄ないしそれらの合金等である。本願発明では、原料物質はこのような触媒となる金属を含む金属有機化合物で、CVDを行うに適した蒸気圧を有する金属有機化合物である。具体的には触媒となる金属を含んだフタロシアニン系化合物、メタロセン系化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、触媒として作用する金属としてコバルトを含んだ原料物質としては、フタロシアニンコバルトが好適である。本発明はこのような金属有機化合物を使用して基板上に気相堆積法により炭素質ファイバーを作成する。その際、原料物質を加熱する温度は原料によって異なるが、通常、約300°C~1000°C程度であり、また、基板を加熱することが好ましく、その温度としては700°C以上、特に750°C以上が好ましい。反応室の雰囲気としては1気圧又は減圧下でアルゴン、窒素等の不活性雰囲気ないし真空が好ましい。

【0009】本発明において基板として使用する反応性に乏しい物質とは、本発明の化学気相反応に関与しないと共に反応温度で金属とも反応しない物質であれば何れでもよいが、具体的には石英、アルミナ、シリコン酸化物等である。そして、この基板表面に炭素または金属を付着させ、該付着部位より炭素質ファイバーを成長させる。炭素または金属と言うときの金属は遷移金属で、鉄族ないし白金族が好ましく、コバルト、白金等を挙げることができる。特に、原料である金属有機化合物に構成要素として含まれている金属と基板上に付着させる金属は同じでも、また、異なっていてもよいが、同一の金属の場合が好ましく、特に、原料としてコバルトを含んだフタロシアニンないし類似の金属有機化合物を使用し、基板にコバルトを付着した基板を使用し、該コバルト上に炭素質ファイバーを作成することが好ましい。基板表面に炭素質ファイバーを生成せしめようとする領域にあらかじめ炭素または金属を付着させておく。炭素または金属を付着させる方法としては、基板上にフォトレジストの層を形成した後、フォトリソグラフィーによりパターンを形成、その後加熱、炭化するか、或いは、基板上に金属を蒸着させ、得られた金属膜をフォトリソグラフィーの技術により1μm以下の幅の条状或いはドット状ないし必要なパターンを形成する等の方法によって行なう。金属薄膜の場合はその厚さは特に制限されないが、炭素質薄膜の場合には50nm以下が好ましい。また粒子の場合も炭素質の場合はサイズが50nm以下であることが好ましい。

【0010】更に、予め炭素又は金属の層と反応に乏しい物質の層とを交互に付着して積層し、最表面層の反応に乏しい物質の層の一部を除去して炭素又は金属の層を

露出した積層体を基板として使用することができる。このような積層体の基板を使用することによって、炭素質ファイバーは下の層の炭素又は金属の層より生成するので、炭素又は金属が導電性のものであれば、電気的に接続された炭素質ファイバーが得られる等の効果を奏することができる。

### 【0011】

【実施例及び比較例】以下、実施例をもって具体的に本発明を説明する。実施例では主としてコバルトを含んだ系について述べるが、本発明は必ずしもこれに限られるものではない。

#### 実施例1

以下、本発明の第1の実施例について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例におけるグラファイトファイバー作成のプロセスの模式図である。図1において、反応管4は石英製のものであって、反応によって反応管内壁に析出物が付着し変質するのを防ぐため反応管4内にライナー管41を設置した。このライナー管41は反応を行う毎に清浄なものと交換した。CVDの原料1は適当な容器2に入れライナー管中に設置した。本実施例においては、フタロシアニンコバルトを使用した。

【0012】反応管4の温度は電気炉6により加熱し、原料1の蒸発量を電気炉6により制御した。同じライナー管41中に設置した基板3の温度は電気炉5により制御した。ここで用いた基板3は、石英ガラス上にニッケルを5nmの厚さに蒸着し、それをフォトリソグラフィーの技術により1μm以下の幅の筋状に加工したものである。また反応管4内には高純度アルゴンガスを流量制御器7によって供給できるようにした。反応管4の排気側にはパルプ8を介して排気装置9を接続して、反応管4内の圧力を制御できるようにした。原料1を設置した部分の温度を380°Cに設定した。この温度は原料1を適当な蒸気圧で蒸発させることを目的に設定した。また基板設置部の温度を850°Cに設定した。高純度Arガスを毎分300ccの割合で流し、1気圧で1時間反応させた。反応終了後この試料を顕微鏡観察したところ、太さ1μm以下で長さは50μm以上の炭素質ファイバーがニッケルのストライプに沿って生成していた。一方、露出した石英の上には何も堆積していなかった。

【0013】石英基板上にあらかじめパターンを作成する金属として、コバルト、鉄、白金等を試してみたところ、いずれの金属でもファイバーが生成することが分かった。このファイバーを透過電子顕微鏡で観察したところ、層状のグラファイト面が同心円筒形に巻いていて、中央が中空で一部コバルト粒子を内包した構造になっていることが分かった。基板を設置する所の温度すなわち反応塩を300°Cから1000°Cまで変えて見たところ、カーボンナノチューブの生成する温度は、フタロシアニンコバルトを原料とした場合には700°C以上、特

に800°C以上が好ましいことが分かった。また、反応中の雰囲気の圧力を1気圧でなく、減圧条件にしたところ0.01気圧まで下げるも1気圧の場合と同様にカーボンナノチューブが生成した。

#### 【0014】実施例2

以下、本発明の第2の実施例について、図面を参照しながら説明する。図2は本発明の一実施例の反応装置を示す図であり、石英反応管24は、ターボ分子ポンプを含む排気系29により10~6パスカルの圧力までの真空排気が可能である。この石英反応管24の中に原料物質1と基板3が設置してある。この原料1と基板3は実施例1の時と同じ物を用いた。原料1と基板3を設置した後、排気系により、先ず反応管内を10~5Paまで排気した。その後、排気をしながら基板3を850°Cまで温度を上げ、しかる後に原料部の温度を380°Cに昇温した。原料が蒸発し、基板の上で反応し、反応生成物が反応管の低温部に堆積した。堆積した物は青色を呈していた。反応時間は1時間にした。反応終了後、電気炉の温度を下げ、基板を取り出して調べた結果、実施例1の場合と同じように炭素質ファイバーが生成していることが分かった。基板1を設置している所の温度、すなわち反応温度を300°Cから1000°Cまで変えて見たところ、炭素質ファイバーの生成する温度は、原料としてフタロシアニンコバルトを用いたときは700°C以上であることを見出した。フタロシアニンニッケルを用いたときは650°C以上で炭素質ファイバーが生成した。

#### 【0015】実施例3

石英の代りにアルミナの板を用いて実施例2と同様の実験を行ったところ、同様に金属のストライプの部分にのみ炭素質ファイバーが生成した。

#### 実施例4

実施例2において、ストライプ状のパターンの代りにドット状のパターンを形成してそれ以外は実施例2と同様な実験を行った。フォトリソグラフィーの際の、エッチングの時間を調整することにより2μmから1nm程度と思われるパターンまで作ることができた。これは微粒子と考えても良いものである。このようなパターンを持った基板を用いたところ、大きなパターンには複数の炭素質ファイバーが生成したが、小さくなると一本のファイバーのみが生成することが分かった。またこのことから石英上のパターンはファイバー生成のきっかけを与えるものであることが分かった。

#### 【0016】実施例5

基板として石英を用い、その上にフォトレジスト(AZ-1400)を0.2μmの厚さにコートし、フォトリソグラフィーの技術により1μm幅のパターンを形成した。この石英上のレジストパターンをアルゴン気流中で700°Cに加熱炭化したものを用いて実施例2と同様な実験を行ったところ、炭化したレジストの部分にのみファイバーが成長した。しかしレジストの厚さを厚くして

いくと、ファイバーの生成はむしろ妨げられることが分かった。良好なファイバー生成にはレジストの厚さが10μm以下であることが好ましいことが分かった。いずれの膜厚の場合にも、石英表面が露出した領域には何も生成しなかった。

#### 【0017】実施例6

本発明の別の実施例として、基板の構成の違うものを説明する。図3(a)は本実施例の基板の構造の断面図である。図で石英板31上に厚さ250nmの金属コバルト層32を蒸着し、その上にプラズマ気相成長で厚さ80nmの石英層33を形成する。石英層33はフォトリソグラフィーの技術により局所的に除去し、その下のコバルト層32を露出させる。このような基板を用いて、実施例2と同様な方法で反応を行ったところ、露出したコバルトの表面には炭素質ファイバーが生成したが、表面の石英層の上にはなにも生成しなかった。この様子を模式的に図3(b)に示す。

#### 【0018】実施例7

図4は更に別の基板構成を示す。図4で石英板31の上に、厚さ250nmの金属コバルト層32を蒸着し、その上にプラズマ気相成長で厚さ80nmの石英層33を形成した。石英層33及びコバルト層32をフォトリソグラフィーの技術により局所的に除去して一番下の石英板状面が露出している。すなわち金属が露出しているのは石英に挟まれた層の断面部分だけで有る。このような基板を用いて、実施例2と同様な方法で反応を行ったところ、石英に挟まれた狭いコバルトの露出表面にのみ炭素質ファイバーが生成し、それ以外の石英層表面にはなにも生成しなかった。この様子を模式的に図4(b)に示す。

#### 【0019】

**【発明の効果】** 以上のように本発明は炭素質ファイバーを局所的に生成させる方法を与えるものであり、この方法によれば、サブミクロン以下の精度でファイバーが生成する位置を制御することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施例における炭素質ファイバー作成に用いた装置の図

【図2】 本発明の第2の実施例における炭素質ファイバー作成に用いた装置の図

【図3】 (a) 本発明の第6の実施例において用いた基板の構造と、(b) この基板を用いたときの炭素質ファイバーの生成状況を示す模式図

【図4】 (a) 本発明の第7の実施例において用いた基板の構造と、(b) この基板を用いたときの炭素質ファイバーの生成状況を示す模式図

#### 【符号の説明】

1 原料物質	2 原料容器	3 基体
31 石英基板		
32 金属コバルト層	33 プラズマCVDによ	

る石英層

4 石英反応管

41 石英ライナー管

5、

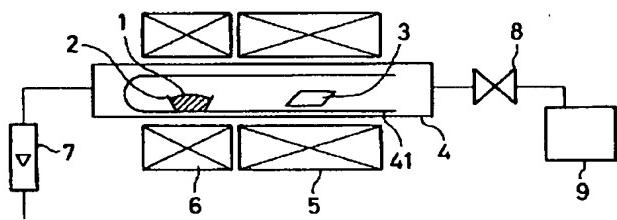
7 流量調整器

8 ニードルバルブ

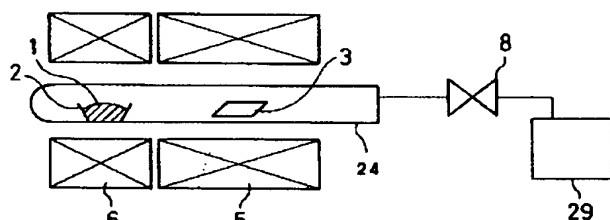
9 排

6 電気炉

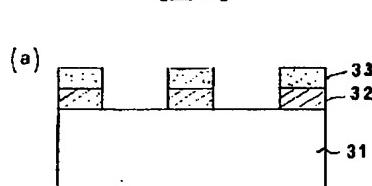
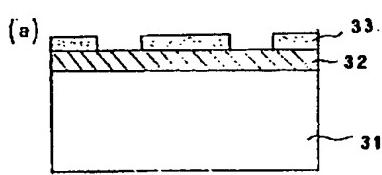
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

